

Zur Kenntniss der α -Brompropionsäure;
von *M. Weinig*¹⁾.

Die Propionsäure wurde nach dem von Volhard²⁾ angegebenen Verfahren mittelst Phosphor und Brom in Brompropionylbromid übergeführt. Auf 300 g Propionsäure wurden 46,1 g amorpher Phosphor und 428,1 ccm Brom angewendet, erhalten wurden 846 g rohes Bromid.

α -Brompropionylbromid, $\text{CH}_3\text{CHBr.COBr}$.

Durch zweimalige Destillation wurde das gebromte Bromid als eine wasserhelle, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit erhalten, vom Siedep. $152\text{—}154^\circ$ (Quecksilbersäule im Dampf). Kaschirsky (Beilstein, Handbuch) giebt den Siedepunkt zu $154\text{—}155^\circ$ an.

Das spec. Gew. bei 16° , bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, wurde gefunden 2,065; daraus berechnet sich

$$d_4^{16} = 2,0612.$$

0,5391 g gaben 0,9425 AgBr, entsprechend 0,4011 Brom.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_3\text{H}_4\text{Br}_2\text{O}$	
Br	74,06	74,40

α -Brompropionsäure.

Die Zersetzung des Bromids mit einem geringen Ueberschusse von Wasser geht merklich ruhiger vor sich, als die des Bromacetyl bromids. Man nimmt in Aether auf, entwässert die ätherische Lösung durch Chlorcalcium und fractionirt, nachdem der Aether abdestillirt ist, den Rückstand im Vacuum.

Durch Wärme wird die α -Brompropionsäure leichter als die Bromessigsäure zersetzt; man kann sie in grösseren Mengen nicht mehr unter gewöhnlichem Luftdruck destilliren; der Ein-

¹⁾ Aus der Inaug.-Dissert. des Verfassers, Halle a/S. 1890.

²⁾ Diese Annalen **242**, 141, 161.

tritt der Zersetzung macht sich durch eine dunkelgrüne Färbung des Destillats bemerkbar. Bei raschem Arbeiten kann man sie in kleinen Mengen unter gewöhnlichem Luftdruck, indess auch nicht ohne geringe Zersetzung destilliren. Auf diese Weise wurde der Siedepunkt bestimmt und zu $203,5^{\circ}$ (corr.) gefunden. Kekulé giebt als corrigirten Siedepunkt $205,5^{\circ}$ an. Im luftverdünnten Raume, bei 18—19 mm Druck und einer Temperatur des Oelbades bis zu 170° siedete die α -Brompropionsäure constant und ohne Zersetzung bei 124° . Man erhält sie so als ein farbloses Oel, das in einer Kältemischung von fester Kohlensäure und Aether zu Nadeln erstarrt. Durch wiederholtes Schmelzen und Abgiessen des flüssig gebliebenen Antheils erhält man sie ganz rein. Die Säure schmilzt bei $24,5^{\circ}$. Sie bildet wasserhelle, scharfkantige Prismen, anscheinend monosymmetrisch, bis zu 1 cm Dicke und mehreren Centimetern Länge. Sie ist hygroskopisch und wirkt auf die Haut ätzend, jedoch weniger als die Bromessigsäure.

0,6745 g	gaben	0,8244 AgBr,	entsprechend	0,3508 Br.
0,7110 g	„	0,8692 AgBr,	„	0,3699 Br.
		Berechnet für		Gefunden
		$C_3H_5BrO_2$		I. II.
Br		52,29		52,09 52,02

Die *Salze der α -Brompropionsäure* sind in ihrem allgemeinen Verhalten denen der Bromessigsäure ähnlich, nur dass sie durch Wasser noch leichter zersetzt werden. Die Lösung des brompropionsauren Ammoniums zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur in kurzer Zeit unter Bildung von Bromammonium.

Die analoge Erfahrung haben Beckurts und Otto³⁾ mit dem α -brompropionsauren Kalium gemacht. Ferner zerfällt nach Angabe dieser Autoren das Silbersalz beim Kochen mit Wasser glatt in Bromsilber und Milchsäure.

Magnesiumsalz. Magnesiumcarbonat, in wenig Wasser suspendirt, wurde mit einem kleinen Ueberschuss von α -Brom-

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 223.

propionsäure versetzt und die Lösung im Vacuum der freiwilligen Verdunstung neben Schwefelsäure überlassen. Das Salz krystallisirt in Nadeln, die sich zu etwa centimetergrossen, strahligen Aggregaten vereinigen. Es ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, an feuchter Luft hygroskopisch.

0,6508 g gaben 0,1972 $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, entsprechend 0,0426 Mg.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$	
Mg	6,94	6,55

Das *Calciumsalz*, wie das Magnesiumsalz dargestellt, wird in radial gruppirten Nadeln erhalten, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

0,5097 g gaben 0,5025 AgBr, entsprechend 0,21385 Br.

0,3545 g „ 0,1175 CaSO_4 , „ 0,03455 Ca.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O}$	
Br	42,09	41,96
Ca	10,53	9,75

Das *Baryumsalz*, wie die vorgenannten Salze dargestellt, wurde stets nur als ein farbloser, zäher, von einzelnen Krystallen durchsetzter Syrup erhalten.

Das *Bleisalz*, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{BrO}_2)_2\text{Pb}$, wurde durch Wechselsetzung einer frischbereiteten, schwach sauren Lösung von brompropionsaurem Ammonium mit Bleinitrat bereitet. Es fällt als krystallinischer Niederschlag aus, der sich beim Stehen unter der Flüssigkeit zu halbkugeligen Aggregaten anordnet. In Alkohol ist das Salz nur sehr wenig löslich.

0,4977 g gaben 0,3810 AgBr, entsprechend 0,16214 Br.

0,4096 g „ 0,2326 PbSO_4 , „ 0,1589 Pb.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2\text{Pb}$	
Br	31,30	32,58
Pb	40,50	38,78

Brompropionsaures Kupfer, $(\text{C}_3\text{H}_4\text{BrO}_2)_2\text{Cu}$. — Brompropionsäure wurde in wenig Wasser gelöst und mit einem Ueberschusse von frischgefälltem, ausgewaschenem Kupferhydroxyd

250 *Weinig, Zur Kenntniss der α -Brompropionsäure.*

gesättigt. Die dunkelblaue Lösung setzt beim Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure scharfkantige, dunkelgrüne, glänzende Krystalle ab, welche das Aussehen von Rhomboëdern haben und beim Liegen an der Luft oberflächlich matt werden, obwohl sie kein Krystallwasser enthalten. In Wasser, sowie in Alkohol ist das Salz sehr leicht löslich.

0,3976 g gaben 0,4067 AgBr, entsprechend 0,1731 Br.
 0,2920 g „ 0,2629 CuO, „ 0,0502 Cu.
 0,2072 g „ 0,1495 CO₂, „ 0,04077 C und 0,0460
 H₂O, entsprechend 0,0051 H.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₆ H ₈ O ₄ Br ₂ Cu	
Br	43,54	43,53
Cu	17,20	17,16
C	19,60	19,68
H	2,18	2,47

Ester der α -Brompropionsäure.

Die Ester der α -Brompropionsäure sind denen der Monobromessigsäure sehr ähnlich; nur zersetzen sie sich noch leichter als diese. Aus dieser Leichtzersetzbarkeit erklärt sich die Verschiedenheit der Angaben über den Siedepunkt des Aethylesters, des einzigen bis jetzt bekannten Esters dieser Säure. Henry giebt 159—160° an, Schreiner 160—165°, Gottstein 162°, Scherks 158°.

Um aus den gebromten Bromiden die Ester der Monobromsäuren darzustellen, lässt man ein wenig mehr als die berechnete Menge Alkohol allmählich zu dem Bromid tropfen, das in einer mit Rückflusskühler verbundenen Kochflasche auf dem Wasserbade gelinde erwärmt wird. Bei Anwendung von destillirtem Bromid genügt ein Ueberschuss von 10 pC. des betr. Alkohols. Nach beendigter Zersetzung giesst man den Kolbeninhalt in etwa das gleiche Volumen Wasser; durch Ausschütteln mit Wasser von Bromwasserstoff völlig befreit, wird der Ester in ätherischer Lösung durch Chlorcalcium ent-

wässert und durch Destillation, am besten im luftverdünnten Raume, gereinigt.

Zersetzt man das Rohproduct der Bromirung unmittelbar durch irgend einen einatomigen Alkohol, so wendet man etwas mehr Alkohol an und destillirt den Ester im Vacuum völlig ab, bevor man ihn in der oben beschriebenen Weise weiter reinigt. Da die Ester in Wasser nicht ganz unlöslich sind, lässt sich aus dem Waschwasser durch Extrahiren mit Aether noch ein Antheil gewinnen.

Der *Methylester*, $C_3H_4BrO_2 \cdot CH_3$, ist eine wasserhelle Flüssigkeit vom Siedep. $140-150^\circ$ und dem spec. Gew. 1,499 bei 21° , bezogen auf Wasser von derselben Temperatur, woraus

$$d_4^{21} = 1,4966.$$

Dem Geruche nach ist er von dem Methylester der Bromessigsäure kaum zu unterscheiden und wie jener unter den Estern der Bromessigsäure, so scheint auch dieser unter den Estern der Brompropionsäure am beständigsten zu sein, denn sein Bromgehalt weicht von dem berechneten weniger ab, als bei den anderen Brompropionsäureestern.

0,4720 g gaben 0,5405 AgBr, entsprechend 0,2300 Brom.

0,4456 g „ 0,5080 AgBr, „ 0,2162 Brom.

Berechnet für		Gefunden	
$C_4H_7BrO_2$		I.	II.
Br	57,89	48,73	48,52

Aethylester, $C_3H_4BrO_2 \cdot C_2H_5$. — In analoger Weise wie der vorige dargestellt, ist der Aethylester von weniger reizendem Geruch als der Methylester; eine farblose Flüssigkeit, die sich bei Luftzutritt gelblich färbt und bei $21,5^\circ$ das spec. Gew. 1,444 zeigt, bezogen auf Wasser von 21° . Daraus ergibt sich

$$d_4^{21,5} = 1,4412.$$

Sein Siedepunkt wurde bei $159,4-160,2^\circ$ gefunden. Nach Bischof siedet er bei einem Drucke von 160 mm unzersetzt bei $129-132^\circ$. Bei jeder Destillation unter Luftdruck zer-

setzt er sich merklich, daher die Analysen nicht gut stimmende Zahlen ergaben.

0,4978 g gaben 0,5524 AgBr, entsprechend 0,2351 Brom.

0,2987 g „ 0,3272 AgBr, „ 0,1382 Brom.

	Berechnet für $C_5H_5BrO_2$	Gefunden	
		I.	II.
Br	44,20	47,22	46,62

Nach nochmaligem Destilliren des Esters ergaben zwei Bestimmungen einen Bromgehalt von 49,22 resp. 49,61 pC.

Der *Isoamylester*, analog den vorigen dargestellt, siedet bei 210—220° und riecht süsslich betäubend.

Ueber Dimethacrylsäure;

von M. Weinig.

Die Dimethacrylsäure ist verhältnissmässig noch wenig untersucht, da alle seither zu ihrer Darstellung benutzten Verfahren nur geringe Ausbeute lieferten. Aus α -Bromisovaleriansäureester erhielt Duvillier¹⁾ durch Einwirkung von Natriumäthylat ein Gemenge der Aethylester von Dimethacrylsäure und Aethoxyvaleriansäure. Es stand somit fest, dass man aus α -Bromisovaleriansäure durch Abspaltung von Bromwasserstoff zu Dimethacrylsäure gelangen kann. Dass solche Bromwasserstoffabspaltung sich durch Erhitzen mit Anilin und ähnlichen Basen bewirken lässt, ist längst bekannt. Nun hat Prof. Volhard bei einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung der gebromten Hydrochelidonsäure schon vor Jahren gefunden, dass diese Bromwasserstoffabspaltung auch aus solchen Körpern, die wie die Ester organischer Säuren durch Anilin weiter verändert werden, glatt und ohne anderweite Einwirkung auf

¹⁾ Ann. chim. phys. [5] 19 428.